

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120182

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/04

H01C 7/02

H05B 3/14

H05B 3/20

(21)Application number : 06-282944

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 21.10.1994

(72)Inventor : YAMADA NAOKI  
TOYODA TAKEMA

## (54) PTC COMPOSITION AND PANEL HEATING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition composed of an amorphous polymer, crystalline polymer particle, an electrically conductive carbon black, graphite and an inorganic filler, having little decreasing of resistance even in an extremely cold environment and capable of extending the specification life of a low-power solid cell.

CONSTITUTION: This composition is composed of (A) an amorphous polymer (preferably, the amorphous polymer, e.g. a natural rubber or an isoprene rubber having a crystallization degree of  $\leq 10\%$  and soluble in a solvent at normal temperature), (B) crystalline polymer particle incompatible with the component A (generally, particle consisting of a polymer such as polyethylene or polypropylene having a melting point of  $50-250^{\circ}\text{C}$ ), (C) an electrically conductive carbon black, (D) graphite and (E) an inorganic filler (preferably, an insulating filler such as titanium oxide having a specific resistance of  $\geq 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ). The composition A, B, C, D and E are preferably compounded in ratios of 20-50vol.%, 20-50vol.%, 5-40vol.%, 5-40vol.% and 10-25vol.%, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120182

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y			
C 0 8 K 3/04	K A B			
H 0 1 C 7/02				
H 0 5 B 3/14		A 0380-3K		
3/20	3 7 3			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-282944

(22) 出願日 平成6年(1994)10月21日

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 山田 直樹

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ  
オーケー株式会社内

(72) 発明者 豊田 武馬

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ  
オーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 PTC組成物およびそれを用いた面状発熱体

(57) 【要約】

【構成】 非晶質ポリマー、該非晶質ポリマーと相溶性のない結晶性ポリマー粒子、導電性カーボンブラック、グラファイトおよび無機充填剤からなるPTC組成物。

【効果】 常温時の抵抗に対して極寒環境下における抵抗の減少が抑えられ、それを使用していく上で始動時の突入電流(通電した瞬間に流れる電流)の増加が少ないので、従来の材料と比較して低電力固体電池での仕様寿命をより長くすることができる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質ポリマー、該非晶質ポリマーと相溶性のない結晶性ポリマー粒子、導電性カーボンブラック、グラファイトおよび無機充填剤からなるPTC組成物。

【請求項2】 有機溶剤に分散させ、インク状またはペースト状とした請求項1記載のPTC組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のPTC組成物の架橋物を、樹脂フィルム基材上に形成された導電層上に配設してなる面状発熱体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、PTC組成物およびそれを用いた面状発熱体に関する。更に詳しくは、極寒環境下でも安定した作動を示すPTC組成物およびそれを用いた面状発熱体に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】本出願人は先に、非晶質ポリマー、導電性充填材およびこの非晶質ポリマーと相溶性のない結晶性ポリマー粒子からなるPTC組成物を提案している(特開平6-45105号公報)。このPTC組成物は、結晶性ポリマーを用いることによって得られる高い正温度特性を維持したまま、バラツキの低減と生産性の向上を図ることができるという効果を奏する。

【0003】しかしなかせら、従来知られている多くのPTC組成物はPTC特性の向上やその特性の安定化の面から検討されていることが多く、その使用環境下での安定性について検討されているものは少なく、前記提案の場合もその例外ではない。

【0004】一方、特公昭59-2693号公報には、導電性カーボンブラックにグラファイトを組合せたPTC組成物が記載されており、グラファイトは抵抗安定作用を有することが記載されている。しかるに、この抵抗安定作用というのは、電圧を印加したとき一定の発熱温度が得られ、その後抵抗変化が生じ、自己温度制御作用が発揮されるが、その作用がくり返し行なわれる電圧印加時にも安定的に発揮されるという効果であって、使用環境が変化した場合の挙動についての記載はない。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、PTC組成物を用いた面状発熱体は、必ずしも室温条件下で用いられるものとは限らず、例えば-30℃というような極寒環境下で用いられることもある。

【0006】本発明の目的は、極寒環境下においても抵抗の低下の小さいPTC組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、かかるPTC組成物を用いた面状発熱体を提供することにある。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】極寒環境下においても抵抗の安定性が発揮されるPTC組成物は、非晶質ポリマ

ー、該非晶質ポリマーと相溶性のない結晶性ポリマー粒子、導電性カーボンブラック、グラファイトおよび無機充填剤からなる。

【0008】また、かかるPTC組成物の架橋物を、樹脂フィルム基材上に形成された導電層上に配設することにより、面状発熱体を形成させる。

【0009】マトリックスとなる非晶質ポリマーとしては、結晶化度が10%以下であって、好ましくは常温で溶剤に可溶なものであれば任意のものをを用いることができる。具体的には、天然ゴムまたは各種合成ゴム(イソプレンゴム、NBR、EPDM等)、アルキルアクリレート重合体などが用いられる。これらの非晶質ポリマーは、必須3成分よりなる組成物中約10~60体積%、好ましくは約20~50体積%の割合で用いられる。

【0010】結晶性ポリマー粒子としては、最大径(長)が約1~50 $\mu$ 、好ましくは約5~30 $\mu$ の粒子(ビーズ、短繊維などを含む)が用いられる。その種類は、用いられる非晶質ポリマーと相溶性のないものであれば特に限定されず、必要な正温度特性曲線に合わせて複数のポリマーを混合して用いることも可能である。

【0011】一般には、PTC材料がヒータとして用いられることを考えると、約50~250℃程度の融点を有するポリエチレン、ポリプロピレン、トランス-ポリブタジエン、ポリオキシメチレン、ポリスチレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリ塩化ビニル、これらの単量体の共重合体、各種ワックスなどが用いられる。これらの結晶性ポリマーは、組成物中約10~60容積%、好ましくは約20~50容積%の割合で用いられる。これ以下の配合割合では、本発明の目的とする所望の効果が得られず、一方これより多い割合で用いられると、機械的物性が低下し、割れたりするので好ましくない。

【0012】導電性カーボンブラックとしては、ストラクチャーが小さく、粒径が約30~150nm程度と比較的大きいもの、例えばSRF、GPF、FEF、FTなどに分類されるものが、約3~50容積%、好ましくは約5~40容積%の割合で用いられる。

【0013】グラファイトとしては、天然黒鉛および人造黒鉛のリン片状のもの、土塊状のものなど任意のものが、約3~50容積%、好ましくは約5~40容積%の割合で用いられる。

【0014】非晶質ポリマー、結晶性ポリマー粒子および導電性カーボンブラックを必須成分とするPTC組成物は、成形性および正温度特性にすぐれているが、この成形品を高温で長時間使用した場合には、成形品の抵抗値が上昇し、発熱温度が低下してしまうという現象がみられることがある。

【0015】このような場合には、上記の各成分を必須成分とするPTC組成物中に、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウムなどの固有抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性充

填材を更に添加することが好ましい。これらの絶縁性充填材は、粒径が約10nm~10 $\mu$ m、好ましくは約20nm~1 $\mu$ mのものが、組成物中約5~30容積%、好ましくは約10~25容積%を占めるような割合で用いられ、組成物の調製に際しては、導電性カーボンブラックおよびグラファイトと共に非晶質ポリマーへ練りこまれる。

【0016】また、前記各成分を必須成分とする組成物中には、導電性を損なわない範囲内、一般には約5容積%以下、好ましくは約1容積%以下の割合で、架橋剤、架橋促進剤、加工助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを配合することができる。

【0017】組成物の調製は、結晶性ポリマー粒子、導電性カーボンブラック、グラファイトおよび無機充填剤等の残りの容積、一般には約10~60容積%、好ましくは約20~50容積%を占める量の非晶質ポリマー中へ導電性カーボンブラックおよびグラファイトを練り込んだ後、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ソルベントナフサ、石油エーテル、ミネラルスピリット等の溶剤を加えて非晶質ポリマーを溶解させてスラリー状とし、次いで結晶性ポリマー粒子を混入する方法、あるいは非晶質ポリマーをこれらの溶剤に溶解させた後、導電性カーボンブラック、グラファイトおよび結晶性ポリマー粒子を加えて分散させる方法などによって行われる。この際、各種配合剤等も同時に溶解または分散させる。なお、これらを用いて行われる塗布が、連続塗布方式の場合には比較的低沸点の、またバッチ方式の場合には中~高沸点の溶剤がそれぞれ用いられる。

【0018】これらの操作は、湿式分散装置、例えばダイノミルや3本ロール等を用いて行われ、粒ゲージを用いて所定の分散度合になったことを確認するようにする。なお、結晶性ポリマー粒子は、こうした分散装置を使用した後で配合した方が好ましい場合もある。調製されたペースト状の分散液は、更に溶剤で希釈し、スクリーン印刷に適した溶液粘度および固形分濃度に調整した上で用いることもできる。

【0019】このように、本発明のPTC組成物は好ましくはインク状またはペースト状にして用いられるが、これらの各成分をロールミル、パンバリーミキサ、ニーダ等を用いて行われる通常の混練方法によって混練し、混練物をそのまま樹脂フィルム基材上に形成された電極上に配設することもできる。

【0020】PTC組成物がインク状またはペースト状あるいは混練物として配設される樹脂フィルム基材としては、一般に厚さが約10~100 $\mu$ m程度のポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリイミド、ポリ塩化ビニル等の樹脂フィルムが用いられ、発熱体としての使用を考えたとき耐熱温度の高い材料が望ましい。

【0021】樹脂フィルム基材上への導電層としての金属箔の配設は、樹脂フィルム基材上へ接着剤を介して厚

さが約10~50 $\mu$ m程度の銅箔、アルミニウム箔等の金属箔、好ましくは銅箔を貼り合わせ、エッチング加工して所望のパターンを形成させることにより行われ、くし形あるいはジグザグ状のものなど細かいパターンや複雑なパターンのものを形成させることができる。

【0022】このようにして形成された樹脂フィルム基材上の導電層へのPTC組成物の配設は、PTC組成物が単なる混練物の場合には、熱プレス等で圧着するだけで容易に行うことができる。また、PTC組成物はインク状またはペースト状として用いる場合も多く、この場合の樹脂フィルム基材上への前記PTC組成物インクまたはペーストの塗布は、スクリーン印刷、ナイフコータ、グラビアコータを用いる方法など、均一な厚さでの塗布が可能な方法であれば任意の方法を使用することができるが、発熱層を特定のパターンとして形成させる場合には、スクリーン印刷法をとることが好ましい。塗布されたインクまたはペーストは、約80~150℃で約1~10分間程度乾燥させることにより、膜厚約10~50 $\mu$ m程度の発熱層を形成させる。

【0023】形成された発熱層は、その性能を安定させるために、加熱や放射線照射によって架橋させておくことが好ましい。加熱架橋は、オープン加熱あるいは熱プレスなどによって行われる。特に、組成物の1成分として用いられている結晶性ポリマーは、加硫した際に熔融・流れが起こり易く、このため加硫物のバラツキを大きくする要因ともなっているが、これを放射線架橋した上で用いると、結晶性ポリマーの熱的・機械的強度が高められ、PTC特性のバラツキを低減させることができる。

【0024】放射線架橋は、電子線などを用いて行われ、照射線量は結晶性ポリマーの種類によって異なる。例えば、高密度ポリエチレンでは約3~10Mrad、好ましくは約3~5Mradが、またポリオキシエチレンの場合には約10~25Mrad、好ましくは約10~18Mrad照射される。このような照射線量よりも過度の照射は、架橋密度が大きくなりすぎ、ポリマーのゲル分率が高くなって結晶性が損なわれるため、PTC強度を低下させる結果を招く。

【0025】このようにしてPTC組成物の架橋物を、樹脂フィルム基材上に形成させた電極としても作用する導電層上に配設し、この電極に接点を付設し、好ましくは更にPTC組成物発熱層の表面に基材としても用いられた樹脂フィルムよりなる絶縁層で被覆することにより、そこに面状発熱体が形成される。

【0026】

【発明の効果】本発明に係るPTC組成物から形成される面状発熱体は、常温時の抵抗に対して極寒環境下における抵抗の減少が抑えられ、それを使用していく上で始動時の突入電流(通電した瞬間に流れる電流)の増加が少ないので、従来の材料よりも低電力固体電池での仕様寿命を長くすることができるなどのすぐれた効果を奏す

る。

【0027】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0028】実施例1～2、比較例1～2

EPDM(日本合成ゴム製品EP22)、酸化チタン、各種配合剤(イオウ、加硫促進剤等)をソルベントナフサ中に加え、攪拌して溶解および分散させた(室温、400rpm、12時間)。その溶液に、SRFカーボンブラック、グラファイトおよびポリエチレンビーズ(粒径15～25 $\mu$ m)を加え、攪拌(室温、800rpm、10分間)した後、その混合物を3本ロールに3回通した。その後、粘度調整のために、ソルベントナフサを添加してPTC組成物を調製した。

【0029】ポリイミドフィルム(厚さ75 $\mu$ m)上に接着剤層を介し、電極幅1mm、電極間距離1mmの電極としてジグザグ状に形成させた銅箔導電層(厚さ18 $\mu$ m)を積層させた樹脂フィルム基材上に、スクリーン印刷装置を用いて、乾燥後の厚さが約30 $\mu$ mになるように上記PTC

組成物を均一に塗布し、120℃のオープン中で5分間乾燥させた後、180℃のオープン中に10分間放置して架橋反応させた。このようにして形成させた発熱層上には、更に保護層としてPETフィルム(厚さ25 $\mu$ m)を40℃で積層させた。

【0030】このようにして得られたPTC面状発熱体について、次の各項目の測定を行った。

組成物体積抵抗

面状発熱体抵抗値

PTC特性(正温度係数): 70℃での体積抵抗/25℃での体積抵抗

-30℃環境下での突入電流増加率: -30℃環境下での突入電流/25℃環境下での突入電流

【0031】測定結果は、ソルベントナフサ60重量%に対して40重量%用いられたPTC組成物各成分の容積%と共に、次の表に示される。

表

	実-1	実-2	比-1	比-2
[PTC組成物]				
EPDM	29.9	29.2	30.6	28.0
ポリエチレンビーズ	40.0	40.0	40.0	40.0
SRFカーボンブラック	10.9	7.3	14.5	-
グラファイト	4.4	8.8	-	17.5
酸化チタン	10.0	10.0	10.0	10.0
各種配合剤	4.8	4.7	4.9	4.5
[測定項目]				
組成物体積抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1.5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$
面状発熱体抵抗値( $\Omega$ )	8.5	8.8	8.2	8.0
PTC特性(正温度係数)	4.8	3.5	5.2	1.8
突入電流増加率(%)	60	40	350	15

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】 しかしながら、従来知られている多くのPTC組成物はPTC特性の向上やその特性の安定化の面から検討されていることが多く、その使用環境下での安定性について検討されているものは少なく、前記提案の場合もその例外ではない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】 一方、特公昭59-2693号公報には、導電性カーボンブラックにグラファイトを組合せたPTC組成物が記載されており、グラファイトは抵抗安定作用を有することが記載されている。しかるに、この抵抗安定作用というのは、電圧を印加したとき一定の発熱温度が得られ、その後抵抗変化を生じ、自己温度制御作用が発揮されるが、その作用がくり返し行なわれる電圧印加時にも安定的に発揮されるという効果であって、使用環境が変化した場合の挙動についての記載はない。